

# 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月 2日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第189536号

出 願 人

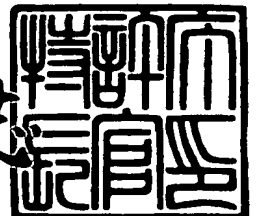
Applicant (s):

東洋紡績株式会社

1999年 8月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3054843

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN99-0447

【提出日】 平成11年 7月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 14/08

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社  
                                総合研究所内

    【氏名】 伊関 清司

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社  
                                総合研究所内

    【氏名】 横山 誠一郎

【特許出願人】

    【識別番号】 000003160

    【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

    【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 000619

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明ガスバリアフィルムロール

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも片面に無機酸化物層を有するプラスチックフィルムロールにおいて、前記無機酸化物層の膜厚の最大値が最小値の 1.5 倍以下であることを特徴とする透明バリアフィルムロール。

【請求項 2】 請求項 1 記載のロールフィルムの無機酸化物層が少なくとも 2 種類以上の酸化物を混合してなる複合酸化物よりなり、複合酸化物の 1 成分の組成の最大値と最小値との差が 20 w% 以内であることを特徴とする透明バリアフィルムロール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明性、ガスバリア性、印刷性、柔軟性に優れた食品、医薬品、電子部品等の気密性を要求される包装材料、または、ガス遮断材料として優れた特性を持つフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

透明バリアフィルムとしてプラスチックフィルムに無機物を積層したフィルムが使用されている。無機物としては透明の観点より金属酸化物が多く利用されている。特に金属酸化物の中でも酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムさらにこれらの混合物を蒸着法、あるいは CVD 法により積層したフィルムが市販されている。この透明バリアフィルムは主として蒸着装置、CVD 装置で製造されている。製造した透明バリアフィルムはスリッターにより裁断し幅 400 ～ 1000 mm 程度、長さ 4000 m ～ 10000 m 程度の単位で紙管等に巻いた巻取りフィルムの形態にする。一般的にフィルムはこの巻取りフィルムの形態で流通している。この巻取りフィルムをコンバーターメーカーは他のフィルムまたは紙等とラミネートしたり、透明バリアフィルムに印刷しその上で他のフィルムとラミネートして積層フィルムを作成する。このラミネートフィルムを使い種々

の包装を行なっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

透明バリアフィルムの性能は当然ながらその無機物の薄膜層の膜厚により大きく左右される。薄膜層を積層した透明バリアフィルムではそのバリア性能は何も積層していない状態より薄膜層の膜厚が増すに従って急速に良くなる。つまりガスの透過量が減少する。しかし、ある一定の膜厚を過ぎるとその改善度は減少し、あまり変化しなくなる。逆にあまり膜厚が厚くなると薄膜の可撓性が低下し薄膜層が割れやすくなり、その結果としてバリア性の低下がおこる。このため、薄膜層はバリア性が安定する最低限の膜厚で作成することが好ましい。

【0004】

他方、透明バリアフィルムを製造するときその薄膜層の厚みを制御しなければならないが、その膜厚を検出する方法の精度がよくない。一般には膜厚を測定するのに光学式モニターが使われている。すなわち薄膜層を積層したフィルムの一方より光をあて、他方より透過してきた光を受けその強度により膜厚を算出する方法である。しかしながら元来透明バリアフィルムはその薄膜層の光透過性がよく、膜厚変化に対して光の透過量の変化は小さい。また、酸化珪素あるいは酸化アルミニウムはその酸化度が変化すると薄膜層に色がつき光透過度が変わる。そこで、なるべく影響を避けるため特定波長の光を使用している。しかしながらこれでも十分な精度を得ることは難しい。

【0005】

従って、精度のないモニターを使い制御をかけても膜厚を安定させることが出来ない。そこで、バリア性をフィルム全域で確保するため変動幅の中で最低の膜厚がバリア性が安定する膜厚になるように製造することを試みている。また、複合酸化物ではその組成を測定することは難しいので変動を抑えることが出来ない。このため安定した膜厚組成の透明バリアフィルムロールを得ることが難しく、安定したバリア性を確保することが難しい。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも片面に無機酸化物層を有するプラスチックフィルムの巻取りフィルムにおいて、その無機酸化物層の膜厚の最大値が最小値の1.5倍以下である透明バリアフィルムロールを提供することにより前記課題を解決するものである。

さらに上記のロールフィルムにおいて無機酸化物層が少なくとも2種類以上の酸化物を混合してなる複合酸化物よりなるとき、複合酸化物の1成分の組成の最大値と最小値との差が20w%以内であることを特徴とする透明バリアフィルムロールである。

#### 【0007】

本発明でいう無機酸化物とは酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の金属酸化物と酸化ケイ素等の半金属酸化物、またこれらの複合物をいう。酸化が完全でなく酸素を若干欠損したもの、たとえば $\text{SiO}_x$  ( $x=1.5\sim1.9$ )といった表現をする無機酸化物をも含む。最適な膜厚は無機酸化物層の種類、状態によって異なるが、一般的に無機酸化物層の厚みとしては特にこれを限定するものではないが、ガスバリア性及び可溶性の点からは、5～300nmが好ましく、さらに好ましくは、10～50nmである。特にバリア性、及びレトルト性などを満足する限り薄いほうが好ましい。

#### 【0008】

本発明でいう無機酸化物層の膜厚の最大値が最小値とは、ロールフィルム単位で1本のフィルム内部で測定した膜厚の中でもっとも厚い部分と最も薄い部分との値を言う。薄膜の膜厚値とは直接に電子顕微鏡等を使用して測定した値でもよいし、蛍光X線分析機を使いあらかじめ作成した検量線を元に間接的に測定した値でもよい。

#### 【0009】

本発明で言う無機酸化物層が少なくとも2種類以上の酸化物を混合してなる複合酸化物のとき、複合酸化物の1成分の組成の最大値と最小値との差が20w%以内とは、各成分の組成比を重量比率で表したときの値の差をさし、膜厚同様にロールフィルム単位で1本のフィルム内部で測定した何れかの成分の組成の中でもっとも濃度の高い部分と最も低い部分との値を1成分の組成の最大値と最

小値言う。

#### 【0010】

本発明でいうプラスチックフィルムとは、有機高分子を溶融押し出しをして、必要に応じ、長手方向、及び、または、幅方向に延伸、冷却、熱固定を施したフィルムであり、有機高分子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタート、ポリエチレン2、6ナフタレート、ナイロン6、ナイロン4、ナイロン66、ナイロン12、ポリ塩化ビニール、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニールアルコール、全芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリッフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキサイドなどがあげられる。また、これらの（有機重合体）有機高分子は他の有機重合体を少量共重合したり、ブレンドしたりしてもよい。

#### 【0011】

さらにこの有機高分子には、公知の添加剤、たとえば、紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤などが添加されていてもよく、その透明度は特に限定するものではないが、透明性を利用したフィルムの観点より70%以上の透過率をもつものが好ましい。

#### 【0012】

本発明に使用するプラスチックフィルムは、薄膜層を積層するに先行して、該フィルムをコロナ放電処理、グロー放電処理、その他の表面粗面化処理を施してもよく、また、公知のアンカーコート処理が施されていてもよい。本発明に使用するプラスチックフィルムは、その厚さとして5~1000 $\mu$ mの範囲が好ましく、さらに好ましくは10~500 $\mu$ mの範囲である。

#### 【0013】

本発明でいう長尺プラスチックフィルムの巻取りロールとは、3インチ、6インチ、8インチ等の紙管、プラスチック管、金属管を巻き芯としてプラスチックフィルムを巻いたものをさす。プラスチックフィルムの巻き長は、取り扱いの観点よりフィルム厚み12 $\mu$ mで、2000m~10000m巻き、25 $\mu$ mで2000m~6000m巻き程度が好ましい。プラスチックフィルム幅としては400mm~1200mm幅が取り扱いの面より好ましい。

## 【0014】

本願発明を達成する手段としては、蒸着したフィルムを小巻きのロールフィルムにスリットする際に膜厚を測定し請求範囲になるように規格より外れた部分を取り除くことにより達成できるが、経済的な観点より好ましくない。好ましい方法とは、蛍光X線を利用したモニター装置を蒸着装置のフィルム幅方向（以後TDと言う）に、一定間隔で配置しかつ連続的に測定することによりフィルム流れ方向（以後MDと言う）にも膜厚を測定可能にした装置を使い、制御をかけながら製造するのが好ましい。

## 【0015】

## 【作用】

均一な膜厚、組成のロールフィルムにより印刷、ラミネート、製袋等加工後の最終製品でバリア性の品質不良がなく、さらに最小限必要な薄膜層の厚みで済むので蒸着が効率的に行なうことができ経済的である。

## 【0016】

以下に実施例をあげて本発明を説明する。

## 実施例 1

蛍光X線モニター（図2）を具備した電子ビーム加熱方式蒸着装置（図1）を使用し、SiO<sub>2</sub>を蒸着原料としてフィルム幅1100mmフィルム長15000mの12μm厚みPETフィルム（ポリエチレンテレフタレート 東洋紡績株式会社製 エステルフィルム E5100）を基板として薄膜層を蒸着した。蛍光X線モニターは、波長分散方式を使っており二個の比例計数管を具備している。X線管に50kV、40mAかけX線を発生させ試料に照射し、試料から発生する蛍光X線を分光器で分光し比例計数管でフォトンのカウントしX線強度を測定する。モニターは予め膜厚の既知なフィルムを使い検量線を作成してある。この検量線を使い膜厚を測定する。

使用しているPETフィルムは、滑剤としてシリカを含んでいるので予め滑剤からのX線強度を補正し膜厚を測定した。

蒸着中に酸素ガス蒸着室にを導入して薄膜層は20nmを目標厚みとして蒸着した。得られたフィルムをスリットにかけてを幅500mm、長さ4000mの

巻き取りフィルムにして蛍光X線分析装置を用いて膜厚を10点測定した。

この巻き取りフィルムに印刷をして、L6101 60 $\mu$ m（東洋紡株式会社製 ポリエチレンフィルム LIX-1）をバリアフィルムの膜面側にドライラミネーションした。接着剤はドライラミネーション用ポリウレタン接着剤 タケラックA310/タケネートA-3（武田薬品株式会社製）を使った。接着剤量は4 g/m<sup>2</sup>である。

ラミネートしたフィルムをサンプリングし酸素透過量を測定した。また、耐屈曲性を評価するためゲルボテストを行った。

#### 【0017】

##### 酸素透過率の測定方法

作成したガスバリアフィルムの酸素透過率を酸素透過率測定装置（モダンコントロールズ社製 OX-TRAN10/50）を用いて測定した。

##### 耐屈曲性（以下ゲルボ）のテスト方法

耐屈曲性は、いわゆるゲルボフレックステスター（理学工業（株）社製）を用いて評価した。条件としては（MIL-B131H）で112inch×8inchの試料片を直径3（1/2）inchの円筒状とし、両端を保持し、初期把持間隔7inchとし、ストロークの3（1/2）inchで、400度のひねりを加えるものでこの動作の繰り返し往復運動を40回/minの速さで、20℃、相対湿度65%の条件下で行った。

結果を表1に示す。また図3に示す。

#### 【0018】

##### 比較例1

実施例1において、蒸着装置の蛍光X線モニターの変わりに光学式モニターを使った他は同様にした。結果を表1に示す。また図3に示す。

#### 【0019】



【表 1】

	膜厚 nm	酸素透過量 cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /24h/atm	
		ラミネートフィルム	ゲルボ後
実施例 1-1	22.8	1.1	3.1
実施例 1-2	19.0	2.7	4.9
実施例 1-3	21.9	2.7	3.3
実施例 1-4	19.0	1.9	3.2
実施例 1-5	22.6	2.1	2.1
実施例 1-6	19.8	1.5	3.8
実施例 1-7	21.7	2.2	3.5
実施例 1-8	17.1	1.0	2.7
実施例 1-9	21.4	1.6	3.8
実施例 1-10	17.3	2.4	2.5
比較例 1-1	26.8	1.8	8.6
比較例 1-2	10.8	8.2	9.4
比較例 1-3	23.1	1.0	1.6
比較例 1-4	20.5	2.2	4.2
比較例 1-5	9.5	12.6	15.6
比較例 1-6	17.6	2.3	4.6
比較例 1-7	21.7	1.7	2.9
比較例 1-8	23.6	1.7	3.1
比較例 1-9	21.8	2.0	2.8
比較例 1-10	23.3	2.4	3.0

## 【0020】

実施例 1 ではどのサンプルも安定したバリア性を示しているのに対し比較例 1 ではバリア性の悪いものがある。

## 【0021】

## 実施例 2

実施例 1 に使用した装置で、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を蒸着原料としてフィルム幅 1100mm フィルム長 15000m の  $15\mu\text{m}$  厚み Ny フィルム（ナイロン 東洋紡績株式会社製 ハーデンフィルム N2100）を基板として薄膜層を蒸着した。 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は別々の坩堝に入れ電子ビームで交互に加熱することで薄膜層として  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との複合酸化物をえた。目標として膜厚 15nm、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有率 30重量%として作成した。得られたフィルムをスリットにかけてを幅 500mm、長さ 4000m の巻き取りフィルムにして蛍光 X 線分析装置を用いて膜厚、組成を 10 点測定し、さらに酸素透過量を測定した

。結果を表 2 に示す。また図 4 及び図 5 に示す。

【0 0 2 2】

比較例 2

実施例 2 において、蒸着装置の蛍光 X 線モニターの変わりに光学式モニターを使った他は同様にした。結果を表 2 に示す。また図 4 及び図 5 に示す。

【0 0 2 3】

【表 2】

	膜厚 nm	組成 w%	酸素透過量 $\text{cm}^3/\text{m}^2/24\text{h}/\text{atm}$
実施例 2-1	16.9	25.9	2.9
実施例 2-2	12.8	35.8	1.9
実施例 2-3	13.7	30.0	2.6
実施例 2-4	13.7	26.2	2.1
実施例 2-5	17.2	36.0	1.5
実施例 2-6	13.6	27.2	2.6
実施例 2-7	13.2	24.9	1.3
実施例 2-8	14.0	34.9	2.0
実施例 2-9	16.6	29.7	2.7
実施例 2-10	15.9	32.6	2.1
比較例 2-1	15.1	37.9	2.8
比較例 2-2	9.5	21.9	4.2
比較例 2-3	20.2	11.7	12.1
比較例 2-4	13.0	28.0	2.8
比較例 2-5	15.0	25.0	1.3
比較例 2-6	15.9	48.6	2.8
比較例 2-7	13.2	29.4	1.3
比較例 2-8	17.5	34.0	1.7
比較例 2-9	18.9	34.6	2.8
比較例 2-10	15.6	40.4	2.4

【0 0 2 4】

実施例 2 では、バリア性が安定しているが比較例 2 では悪い値を示すものがある。

【0 0 2 5】

【発明の効果】

酸素バリア性、印刷性などの品質が巻き取りフィルムロール内で安定し、最終製品である包装体の性能安定性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例で使用了蒸着装置の概略図

【図 2】 実施例で使用了蛍光 X 線モニター概略図

【図 3】 実施例 1、比較例 1 の結果の膜厚グラフ

【図 4】 実施例 2、比較例 2 の結果の膜厚グラフ

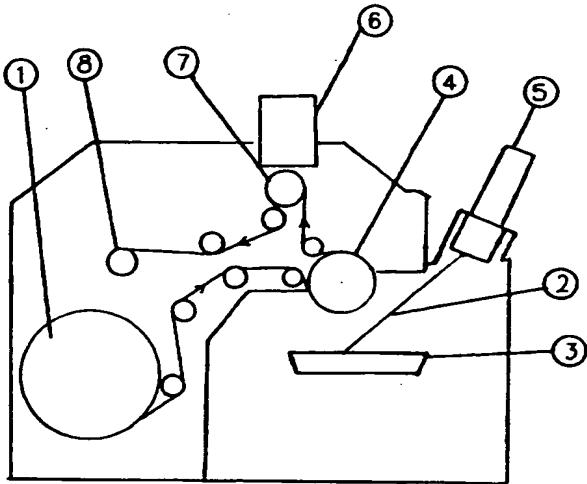
【図 5】 実施例 2、比較例 2 の結果の組成グラフ

【符号の説明】

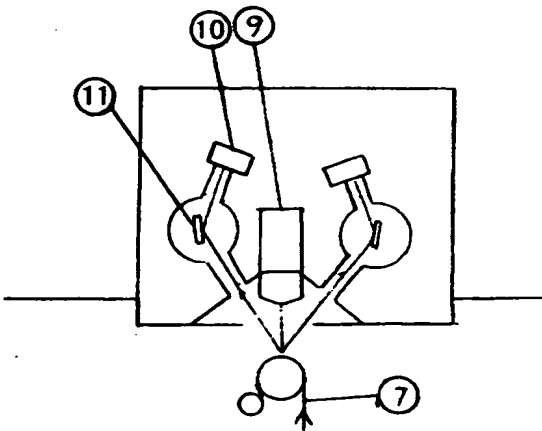
- 1 : 巻きだしフィルム
- 2 : 電子ビーム
- 3 : ルツボ
- 4 : コーティングロール
- 5 : 電子銃
- 6 : 蛍光 X 線モニター
- 7 : ガイドロール
- 8 : 巻取りロール
- 9 : X 線管
- 10 : 比例計数管
- 11 : 分光結晶

【書類名】 図面

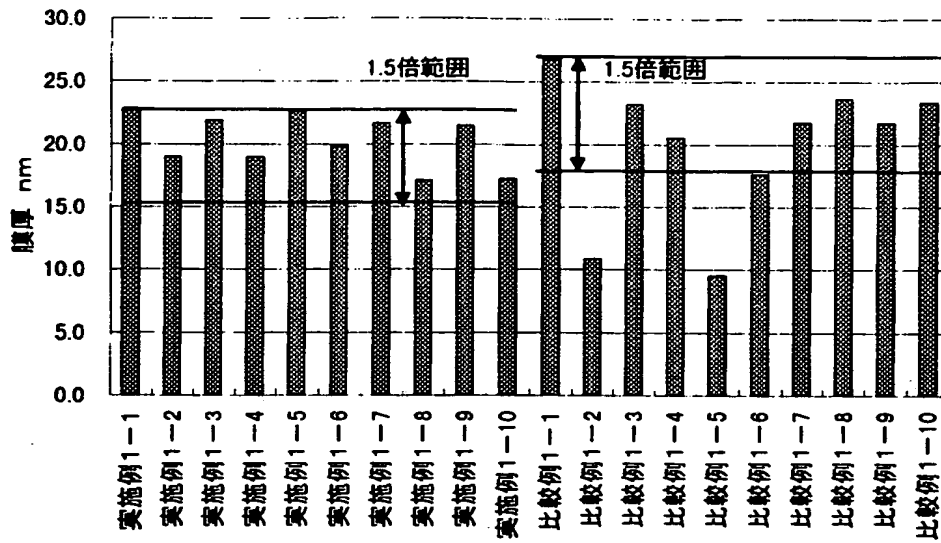
【図 1】



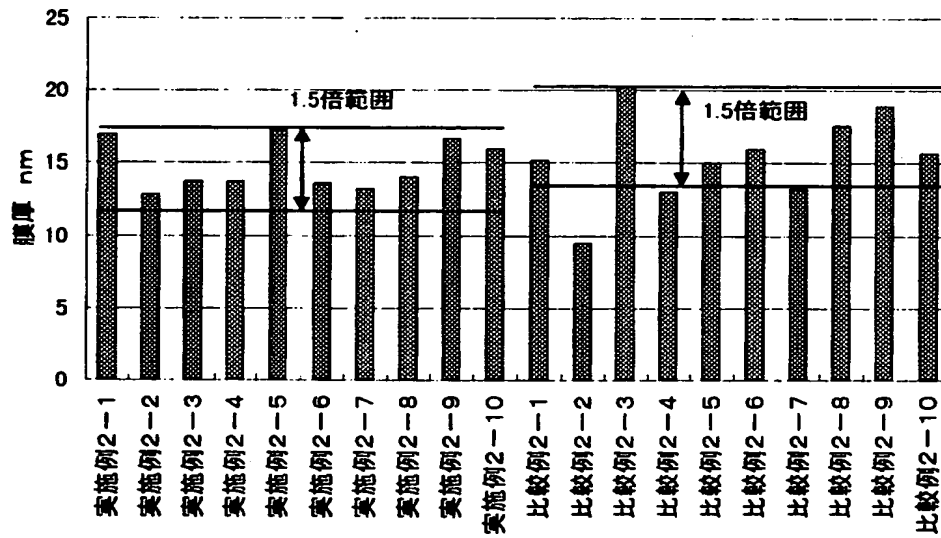
【図 2】



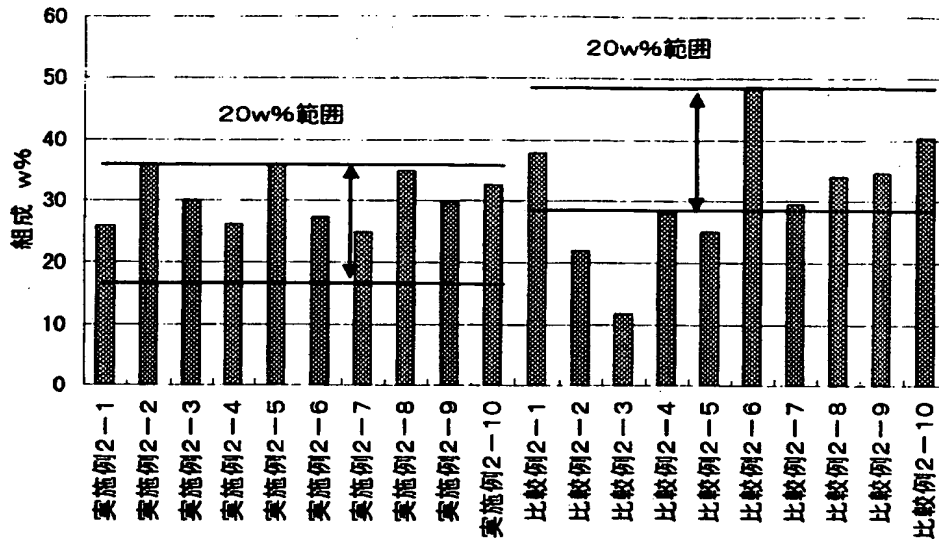
【図 3】



【図 4】



【图 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少なくとも片面に無機酸化物層を有するプラスチックフィルムの巻取りフィルムにおいて、その無機酸化物層の膜厚の最大値が最小値の1.5倍以下であることを特徴とする透明バリアフィルムの巻き取りフィルム

【解決手段】 酸素バリア性、印刷性などの品質が巻き取りフィルムロール内で安定し、最終製品である包装体の性能安定性が向上する。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日	1990年 8月10日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名	東洋紡績株式会社